

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 33 544-WO	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 00727	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 31/01/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 11/02/1999
Anmelder <div style="text-align: center;">/</div> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.



11
12
13
14
15



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00727

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G65/26 B01J27/26 C07J9/00 C07J41/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G B01J C07J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 892 002 A (BAYER AG) 20. Januar 1999 (1999-01-20) Beispiele 5,6	10
X	US 3 829 505 A (JOHNSTON R) 13. August 1974 (1974-08-13) Tabellen M,N,O,P	10
A	EP 0 046 523 A (US GOVERNMENT) 3. März 1982 (1982-03-03) Anspruch 1	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. Mai 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung: die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00727

Im Recherchenbericht angeführtes Pat. ntodokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0892002 A	20-01-1999	DE 19730467 A	21-01-1999
		BR 9802454 A	20-07-1999
		CA 2242957 A	16-01-1999
		CN 1212238 A	31-03-1999
		CZ 9802245 A	17-02-1999
		HU 9801598 A	28-05-1999
		JP 11049792 A	23-02-1999
		PL 327480 A	18-01-1999
		SG 68060 A	19-10-1999
		US 5998327 A	07-12-1999
US 3829505 A	13-08-1974	US 3941849 A	02-03-1976
EP 0046523 A	03-03-1982	CA 1173823 A	04-09-1984
		DE 3165061 D	30-08-1984
		JP 1647070 C	13-03-1992
		JP 3002877 B	17-01-1991
		JP 57073095 A	07-05-1982
		US 4372888 A	08-02-1983

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/00727

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G65/26 B01J27/26 C07J9/00 C07J41/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G B01J C07J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 892 002 A (BAYER AG) 20 January 1999 (1999-01-20) examples 5,6	10
X	US 3 829 505 A (JOHNSTON R) 13 August 1974 (1974-08-13) tables M,N,O,P	10
A	EP 0 046 523 A (US GOVERNMENT) 3 March 1982 (1982-03-03) claim 1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 May 2000

Date of mailing of the international search report

20/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 00/00727

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0892002	A	20-01-1999	DE 19730467 A	21-01-1999
			BR 9802454 A	20-07-1999
			CA 2242957 A	16-01-1999
			CN 1212238 A	31-03-1999
			CZ 9802245 A	17-02-1999
			HU 9801598 A	28-05-1999
			JP 11049792 A	23-02-1999
			PL 327480 A	18-01-1999
			SG 68060 A	19-10-1999
			US 5998327 A	07-12-1999
US 3829505	A	13-08-1974	US 3941849 A	02-03-1976
EP 0046523	A	03-03-1982	CA 1173823 A	04-09-1984
			DE 3165061 D	30-08-1984
			JP 1647070 C	13-03-1992
			JP 3002877 B	17-01-1991
			JP 57073095 A	07-05-1982
			US 4372888 A	08-02-1983

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
 United States Patent and Trademark
 Office
 Box PCT
 Washington, D.C. 20231
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 25 August 2000 (25.08.00)	Applicant's or agent's file reference Le A 33 544-WO
International application No. PCT/EP00/00727	Priority date (day/month/year) 11 February 1999 (11.02.99)
International filing date (day/month/year) 31 January 2000 (31.01.00)	
Applicant HOFMANN, Jörg et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 28 July 2000 (28.07.00)

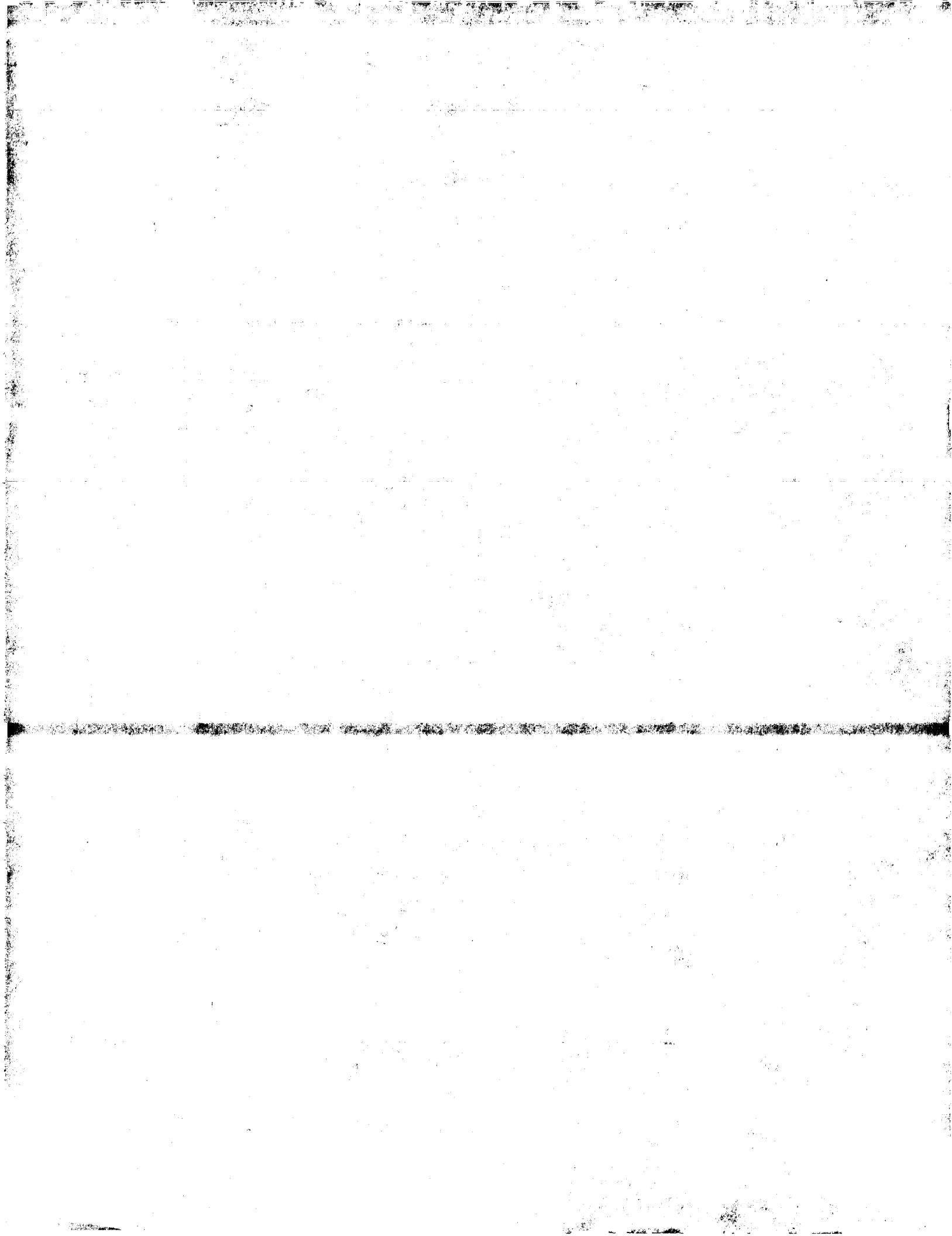
☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Charlotte ENGER Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

REC'D 21 MAY 2001

PCT

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT


(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

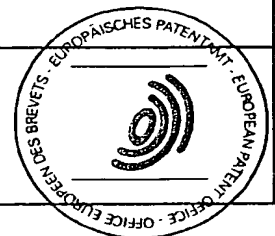
T16

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 33 544-WO NP	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 00727	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 31/01/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 11/02/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G65/26		
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Der internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser **BERICHT** umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
- ☐ Außerdem liegen dem Bericht **ANLAGEN** bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften zum PCT)
- Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben und die entsprechenden Seiten zu folgenden Punkten:
- I ☒ Grundlage des Berichts
 - II ☐ Priorität
 - III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
 - IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
 - V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
 - VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
 - VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
 - VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 28/07/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 21.05.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Niederlande Tel.: (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter E. SINANOVIC



I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-17 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-11 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. B gegründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-9,11
	Nein: Ansprüche	10
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-9,11
	Nein: Ansprüche	10
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-11
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

D1: EP-A-0892002

D2: US-A-3829505

1.0 Der Gegenstand von Ansprüchen 1-9, 11 ist neu und beruht sich auf einer erfinderischen Tätigkeit.

2.0 Ansprüche 10 ist ein sogenannter "Product-by-process"-Anspruch. Solche Ansprüche, die ein Erzeugnis durch ein Herstellungsverfahren kennzeichnen, sind als auf das Erzeugnis als solches gerichtet anzusehen. Deshalb ist die Offenbarung in D1 und D2 von Polyetherpolyolen mit identischen Eigenschaften vergleichen mit vorliegenden Polyetherpolyolen neuheitschädlich für Anspruch 10 der vorliegenden Anmeldung (siehe Beispiele 5 und 6 von D1 und Tabelle O von D2).

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

1.0 In Anspruch 2 soll das wasserlösliche Metallsalz (d.h. Komponente e)) die Formel (I) $M(X)_n$ (siehe Seite 3 der Beschreibung) haben.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

09/1890889
Translation
5080

Applicant's or agent's file reference Le A 33 544-WO	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/00727	International filing date (day/month/year) 31 January 2000 (31.01.00)	Priority date (day/month/year) 11 February 1999 (11.02.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 65/26, B01J 27/26, C07J 9/00, 41/00		
RECEIVED NOV 16 2001		
Applicant BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>		<p>TC 1700 RECEIVED NOV 23 2001</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>		<p>TC 1700</p>

Date of submission of the demand 28 July 2000 (28.07.00)	Date of completion of this report 21 May 2001 (21.05.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

RECEIVED

NOV 10 1964

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/00727

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-17, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-11, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/00727

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-9, 11	YES
	Claims	10	NO
Inventive step (IS)	Claims	1-9, 11	YES
	Claims	10	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

D1: EP-A-0 892 002

D2: US-A-3 829 505

1.0 The subject matter of Claims 1-9 and 11 is novel and involves an inventive step.

2.0 Claim 10 is a "product-by-process" claim. Such claims, which characterize a product in terms of its production process, must be considered as directed at the product as such. The disclosure in D1 and D2 of polyether polyols whose properties are identical to those of the present polyether polyols is therefore prejudicial to the novelty of Claim 10 of the present application (see Examples 5 and 6 of D1 and Table O in D2).

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/00727

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1.0 In Claim 2 the water-soluble metal salt (i.e. component e)) should have the formula $(I)M(X)_n$ (see page 3 of the description).

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08G 65/26, B01J 27/26, C07J 9/00, 41/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/47649 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. August 2000 (17.08.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00727 (22) Internationales Anmeldedatum: 31. Januar 2000 (31.01.00) (30) Prioritätsdaten: 199 05 611.0 11. Februar 1999 (11.02.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOFMANN , Jörg [DE/DE]; Oldenburger Weg 10, D-47829 Krefeld (DE); OOMS , Pieter [NL/DE]; Doerperhofstr. 16, D-47800 Krefeld (DE). GUPTA, Pramod [DE/DE]; Langemarckstrasse 27, D-50181 Bedburg (DE). SCHÄFER , Walter [DE/DE]; In den Weiden 25, D-42799 Leichlingen (DE); LOHRENZ , John [DE/DE]; Charlottenburger Str. 35, D-51377 Leverkusen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: DOUBLE METAL CYANIDE CATALYSTS FOR PRODUCING POLYETHER POLYOLS (54) Bezeichnung: DOPPELMETALLCYANID-KATALYSATOREN FÜR DIE HERSTELLUNG VON POLYETHERPOLYOLEN (57) Abstract <p>The invention relates to novel double metal cyanide (DMC) catalysts for producing polyether polyols by polyaddition of alkylene oxides to starter compounds with active hydrogen atoms. The catalyst contains a) double metal cyanide compounds, b) bile acids or their salts, esters or amides and c) organic complex ligands. The inventive catalysts show increased activity in the production of polyether polyols.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft neue Doppelmetallcyanid(DMC)-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen, wobei der Katalysator a) Doppelmetallcyanid-Verbindungen, b) Gallensäuren oder deren Salze, Ester oder Amide und c) organische Komplexligenanden enthält. Die erfindungsgemässen Katalysatoren zeigen bei der Polyetherpolyol-Herstellung stark erhöhte Aktivität.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

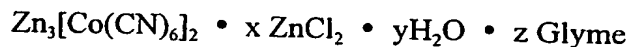
AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Amenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Doppelmetallcyanid-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen

5 Die Erfindung betrifft neue Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

10 Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren für die Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen sind bekannt (z.B. aus US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 und US-A 5 158 922). Der Einsatz dieser DMC-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen bewirkt insbesondere eine Reduzierung des Anteils an monofunktionellen Polyethern mit
15 endständigen Doppelbindungen, sogenannten Monoolen, im Vergleich zu der konventionellen Herstellung von Polyetherpolyolen mittels Alkali-Katalysatoren, wie Alkalihydroxiden. Die so erhaltenen Polyetherpolyole können zu hochwertigen Polyurethanen (z.B. Elastomere, Schäume, Beschichtungen) verarbeitet werden. DMC-Katalysatoren werden gewöhnlich erhalten, indem man eine wässrige Lösung eines Metallsalzes mit der wässrigen Lösung eines Metallcyanidsalzes in Gegenwart eines organischen Komplexliganden, z.B. eines Ethers, umsetzt. In einer typischen Katalysatorpräparation werden beispielsweise wässrige Lösungen von Zinkchlorid (im
20 Überschuss) und Kaliumhexacyanocobaltat gemischt und anschließend Dimethoxyethan (Glyme) zur gebildeten Suspension gegeben. Nach Filtration und Waschen des Katalysators mit wässriger Glyme-Lösung wird ein aktiver Katalysator der allgemeinen Formel

25



erhalten (siehe z.B. EP-A 700 949).

Aus JP-A 4145123, US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-743 093, EP-A 761 708 und WO 97/40086 sind DMC-Katalysatoren bekannt, die durch Einsatz von tert.-Butanol als organischem Komplexliganden (allein oder in Kombination mit einem Polyether (EP-A 700 949, EP-A 761 708, WO 97/40086)) den Anteil an monofunktionellen Polyethern mit endständigen Doppelbindungen bei der Herstellung von Polyetherpolyolen weiter reduzieren. Darüber hinaus wird durch den Einsatz dieser DMC-Katalysatoren die Induktionszeit bei der Polyadditionsreaktion der Alkylenoxide mit entsprechenden Starterverbindungen reduziert und die Katalysatoraktivität erhöht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, weiter verbesserte DMC-Katalysatoren für die Polyaddition von Alkylenoxiden an entsprechende Starterverbindungen zur Verfügung zu stellen, die eine im Hinblick auf die bislang bekannten Katalysatortypen erhöhte Katalysatoraktivität aufweisen. Dies führt durch Verkürzung der Alkoxylierungszeiten zu einer verbesserten Wirtschaftlichkeit des Herstellprozesses von Polyetherpolyolen. Idealerweise kann durch die erhöhte Aktivität der Katalysator dann in so geringen Konzentrationen (25 ppm oder weniger) eingesetzt werden, dass die sehr aufwendige Katalysatorabtrennung aus dem Produkt nicht mehr notwendig ist, und das Produkt direkt zur Polyurethan-Herstellung verwendet werden kann.

Überraschend wurde jetzt gefunden, dass DMC-Katalysatoren, die eine Gallensäure oder deren Salz, Ester oder Amid als Komplexliganden enthalten, bei der Polyetherpolyol-Herstellung stark erhöhte Aktivität besitzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysator, enthaltend

a) eine oder mehrere, vorzugsweise eine Doppelmetallcyanid-Verbindung,

b) eine oder mehrere, vorzugsweise eine, Gallensäure oder deren Salz, Ester oder Amid, und

- c) einen oder mehrere, vorzugsweise einen, von b) verschiedenen organischen Komplexliganden.

5 In dem erfindungsgemäßen Katalysator können gegebenenfalls d) Wasser, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% und/oder e) eines oder mehrere wasserlösliche Metallsalze, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, der Formel (I) $M(X)_n$ aus der Herstellung der Doppelmetallcyanidverbindungen a) enthalten sein. In Formel (I) wird M ausgewählt aus den Metallen Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Mo (IV), Mo (VI), Al (III), V (V), V (IV), Sr (II), W (IV), W (VI), Cu (II) und Cr (III).
10 Besonders bevorzugt sind Zn (II), Fe (II), Co (II) und Ni (II). Die Anionen X sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, und werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Der Wert für n ist 1, 2 oder 3.

15

Die in den erfindungsgemäßen Katalysatoren enthaltenen Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) sind die Reaktionsprodukte wasserlöslicher Metallsalze und wasserlöslicher Metallcyanidsalze.

20

Zur Herstellung von Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) geeignete wasserlösliche Metallsalze besitzen bevorzugt die allgemeine Formel (I) $M(X)_n$, wobei M ausgewählt wird aus den Metallen Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Mo (IV), Mo (VI), Al (III), V (V), V (IV), Sr (II), W (IV), W (VI), Cu (II) und Cr (III). Besonders bevorzugt sind Zn (II), Fe (II), Co (II) und Ni (II). Die Anionen X sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, und werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Der Wert für n ist 1, 2 oder 3.

25

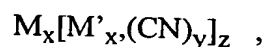
30

Beispiele geeigneter wasserlöslicher Metallsalze sind Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinknitrat, Eisen(II)sulfat, Eisen(II)-

bromid, Eisen(II)chlorid, Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)thiocyanat, Nickel(II)chlorid und Nickel(II)nitrat. Es können auch Mischungen verschiedener wasserlöslicher Metallsalze eingesetzt werden.

5 Zur Herstellung von Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) geeignete wasserlösliche Metallcyanidsalze besitzen bevorzugt die allgemeine Formel (II) $(Y)_a M'(CN)_b (A)_c$, wobei M' ausgewählt wird aus den Metallen Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) und V(V). Besonders bevorzugt wird M' ausgewählt aus den Metallen Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III),
10 Cr(III), Ir(III) und Ni(II). Das wasserlösliche Metallcyanidsalz kann eines oder mehrere dieser Metalle enthalten. Die Kationen Y sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, und werden aus der Alkalimetallionen und Erdalkalimetallionen enthaltenden Gruppe ausgewählt. Die Anionen A sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, und werden ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide,
15 Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Sowohl a, als auch b und c sind ganzzahlig, wobei die Werte für a, b und c so gewählt sind, dass die Elektroneutralität des Metallcyanidsalzes gegeben ist; a ist vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4; b ist vorzugsweise 4, 5 oder 6; c besitzt bevorzugt den Wert 0. Beispiele geeigneter wasserlöslicher Metallcyanidsalze sind Kaliumhexacyanocobaltat(III), Kaliumhexacyanoferrat(II), Kaliumhexacyanoferrat(III), Calciumhexacyanocobaltat(III) und Lithiumhexacyanocobaltat(III).

25 Bevorzugte Doppelmetallcyanid-Verbindungen a), die in den erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten sind, sind Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



worin M wie in Formel (I) und

30 M' wie in Formel (II) definiert ist, und

x, x', y und z ganzzahlig und so gewählt sind, dass die Elektronenneutralität der Doppelmetallcyanidverbindung gegeben ist.

Vorzugsweise ist

- 5 x = 3, x' = 1, y = 6 und z = 2,
 M = Zn(II), Fe(II), Co(II) oder Ni(II) und
 M' = Co(III), Fe(III), Cr(III) oder Ir(III).

- 10 Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanidverbindungen a) sind Zinkhexacyanocobaltat(III), Zinkhexacyanoiridat(III), Zinkhexacyanoferrat(III) und Cobalt(II)hexacyanocobaltat(III). Weitere Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanid-Verbindungen sind z.B. US-A 5 158 922 zu entnehmen. Besonders bevorzugt verwendet wird Zinkhexacyanocobaltat(III).

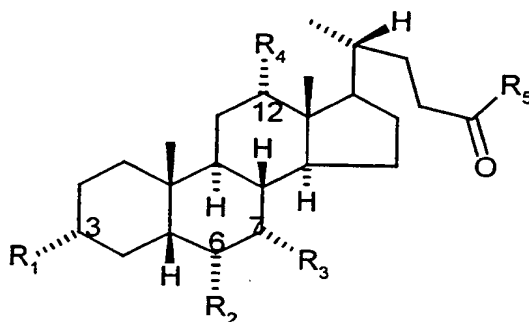
- 15 Die in den erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthaltenen organischen Komplexliganden c) sind im Prinzip bekannt und ausführlich im Stand der Technik beschrieben (siehe z.B. US-A 5 158 922, US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849, EP-A 700 949, EP-A 761 708, JP-A 4145123, US-A 5 470 813, EP-A 743 093 und WO 97/40086). Bevorzugte organische Komplexliganden sind
20 wasserlösliche, organische Verbindungen mit Heteroatomen, wie Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel, die mit der Doppelmetallcyanid-Verbindung a) Komplexe bilden können. Geeignete organische Komplexliganden sind z.B. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Ester, Amide, Harnstoffe, Nitrile, Sulfide und deren Mischungen. Bevorzugte organische Komplexliganden sind wasserlösliche aliphatische
25 Alkohole, wie Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, iso-Butanol, sek.-Butanol und tert.-Butanol. Besonders bevorzugt ist tert.-Butanol.

- 30 Der organische Komplexligand wird entweder während der Katalysatorpräparation zugegeben oder unmittelbar nach der Ausfällung der Doppelmetallcyanidverbindung a). Gewöhnlich wird der organische Komplexligand im Überschuss eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthalten die Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) in Mengen von 25 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 85 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators, und die organischen Komplexliganden c) in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators. Die erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthalten üblicherweise 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators, einer Gallensäure oder deren Salzes, Esters oder Amids.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignete Gallensäuren sind C_{24} -Steroid-Carbonsäuren, die Abbauprodukte des Cholesterins sind, und die sich im allgemeinen von der 5β -Cholan-24-säure durch Einführung α -ständiger Hydroxy-Gruppen an C-3, C-6, C-7 und C-12 ableiten.

Bevorzugte Gallensäuren besitzen die allgemeine Formel



wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander H oder OH und R_5 OH, $NH-CH_2-COOH$, $NH-CH_2-CH_2-SO_3H$, $NH-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_2-CH_2-CHOH-CH_2-SO_3^-$ oder $NH-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_2-(CH_2)_3-SO_3^-$ bedeuten.

Geeignet sind die freien Säuren oder deren Salze, bevorzugt Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, sowie deren Ester, bevorzugt mit Alkylresten mit 2 bis 30 C-Atomen, und deren Amide, bevorzugt mit Alkylresten oder Sulfoalkyl-, Sulfoalkylaminoalkyl-, Sulfohydroxyalkylaminoalkyl- und Carboxyalkylresten in der Säure- oder Salzform.

Beispiele geeigneter Gallensäuren oder deren Salze, Ester oder Amide sind Cholsäure ($3\alpha,7\alpha,12\alpha$ -Trihydroxy- 5β -cholan-24-säure; $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = OH$, $R_2 = H$), Cholsäurenatriumsalz (Natriumcholat), Lithiumcholat, Kaliumcholat, Glykolcholsäure ($3\alpha,7\alpha,12\alpha$ -Trihydroxy- 5β -cholan-24-säure-N-[carboxymethyl]amid; $R_1 = R_3 = R_4 = OH$, $R_2 = H$, $R_5 = NH-CH_2-COOH$), Natriumglykocholat, Taurocholsäure ($3\alpha,7\alpha,12\alpha$ -Trihydroxy- 5β -cholan-24-säure-N-[2-sulfoethyl]amid; $R_1 = R_3 = R_4 = OH$, $R_2 = H$, $R_5 = NH-CH_2-CH_2-SO_3H$), Natriumtaurocholat, Desoxycholsäure ($3\alpha,12\alpha$ -Dihydroxy- 5β -cholan-24-säure; $R_1 = R_4 = R_5 = OH$, $R_2 = R_3 = H$), Natriumdesoxycholat, Kaliumdesoxycholat, Lithiumdesoxycholat, Glykodesoxycholsäure ($3\alpha,12\alpha$ -Dihydroxy- 5β -cholan-24-säure-N-[carboxymethyl]amid; $R_1 = R_4 = OH$, $R_2 = R_3 = H$, $R_5 = NH-CH_2-COOH$), Natriumglykodesoxycholat, Taurodesoxycholsäure ($3\alpha,12\alpha$ -Dihydroxy- 5β -cholan-24-säure-N-[2-sulfoethyl]amid; $R_1 = R_4 = OH$, $R_2 = R_3 = H$, $R_5 = NH-CH_2-CH_2-SO_3H$), Natriumtaurodesoxycholat, Chenodesoxycholsäure ($3\alpha,7\alpha$ -Dihydroxy- 5β -cholan-24-säure; $R_1 = R_3 = R_5 = OH$, $R_2 = R_4 = H$), Natriumchenodesoxycholat, Glykochenodesoxycholsäure ($3\alpha,7\alpha$ -Dihydroxy- 5β -cholan-24-säure-N-[carboxymethyl]amid; $R_1 = R_3 = OH$, $R_2 = R_4 = H$, $R_5 = NH-CH_2-COOH$), Natriumglykochenodesoxycholat, Taurochenodesoxycholsäure ($3\alpha,7\alpha$ -Dihydroxy- 5β -cholan-24-säure-N-[2-sulfoethyl]amid; $R_1 = R_3 = OH$, $R_2 = R_4 = H$, $R_5 = NH-CH_2-CH_2-SO_3H$), Natriumtaurochenodesoxycholat, Lithocholsäure (3α -Hydroxy- 5β -cholan-24-säure; $R_1 = R_5 = OH$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$), Natriumlithocholat, Kaliumlithocholat, Hyocholsäure ($3\alpha,6\alpha,7\alpha$ -Trihydroxy- 5β -cholan-24-säure; $R_1 = R_2 = R_3 = R_5 = OH$, $R_4 = H$), Natriumhyocholat, Lithiumhyocholat, Kaliumhyocholat, Hyodesoxycholsäure ($3\alpha,6\alpha$ -Dihydroxy- 5β -cholan-24-säure; $R_1 = R_2 = R_5 = OH$; $R_3 = R_4 = H$), Natriumhyodesoxycholat, Lithiumhyodesoxycholat, Kaliumhyodesoxycholat, Cholsäuremethylester, Cholsäureethylester, Desoxycholsäureethylester und Hyocholsäuremethylester.

Die Gallensäuren oder deren Salze, Ester oder Amide können einzeln oder in Form von Gemischen eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt eingesetzt werden die Natrium-, Lithium- oder Kaliumsalze oder die Methyl- oder Ethylester der Cholsäure, Glykocholsäure, Taurocholsäure, Desoxycholsäure, Glykodesoxycholsäure, Taurodesoxycholsäure, Chenodesoxycholsäure, Glykochenodesoxycholsäure, Taurochenodesoxycholsäure, Lithocholsäure, Hyocholsäure, Hyodesoxycholsäure oder deren Gemische.

Weiter geeignet sind Gallensäuren wie Ursodesoxycholsäure ($3\alpha,7\beta$ -Dihydroxy- 5β -cholan-24-säure), 7-Oxo-lithocholsäure (3α -Hydroxy-7-oxo- 5β -cholan-24-säure), Lithocholsäure-3-sulfat (3α -Hydroxy- 5β -cholan-24-säure-3-sulfat), nor-Cholsäure und bisnor-Cholsäure, oder deren Salze, Ester oder Amide.

Die Gallensäuren und deren Salze, Ester oder Amide sind allgemein gut bekannt und z.B. ausführlich beschrieben in Nachr. Chem. Tech. Lab. 43 (1995) 1047 und „Römpp-Lexikon Naturstoffe“, Stuttgart, New York 1997, S. 248ff.

Es können auch beliebige Mischungen der vorgenannten Gallensäuren oder deren Salze, Ester oder Amide eingesetzt werden.

Die Analyse der Katalysatorzusammensetzung erfolgt üblicherweise mittels Elementaranalyse, Thermogravimetrie und extraktiver Entfernung des Anteils an Gallensäure oder deren Salzes, Esters oder Amids mit anschließender gravimetrischer Bestimmung.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können kristallin, teilkristallin oder amorph sein. Die Analyse der Kristallinität erfolgt üblicherweise durch Pulverröntgendiffraktometrie.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Katalysatoren enthaltend

a) Zinkhexacyanocobaltat (III),

b) eine Gallensäure oder deren Salz, Ester oder Amid und

c) tert.-Butanol

5

Die Herstellung der erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren erfolgt üblicherweise in wässriger Lösung durch Umsetzung von α) Metallsalzen, insbesondere der Formel (I) mit Metallcyanidsalzen insbesondere der Formel (II) β) von organischen Komplexliganden c), die von der Gallensäure oder deren Salz, Ester oder Amid verschieden sind und γ) der Gallensäure oder deren Salz, Ester oder Amid.

10

Bevorzugt werden dabei zunächst die wässrigen Lösungen des Metallsalzes (z.B. Zinkchlorid, eingesetzt im stöchiometrischen Überschuss (mindestens 50 Mol-% bezogen auf das Metallcyanidsalz)) und des Metallcyanidsalzes (z.B. Kaliumhexacyanocobaltat) in Gegenwart des organischen Komplexliganden c) (z.B. tert.-Butanol) umgesetzt, wobei sich eine Suspension bildet, die die Doppelmetallcyanid-Verbindung a) (z.B. Zinkhexacyanocobaltat), Wasser d), überschüssiges Metallsalz e), und den organischen Komplexliganden c) enthält.

15

Der organische Komplexligand c) kann dabei in der wässrigen Lösung des Metallsalzes und/oder des Metallcyanidsalzes vorhanden sein, oder er wird der nach Ausfällung der Doppelmetallcyanid-Verbindung a) erhaltenen Suspension unmittelbar zugegeben. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die wässrigen Lösungen und den organischen Komplexliganden c) unter starkem Rühren zu vermischen. Die gebildete Suspension wird üblicherweise anschließend mit der Gallensäure oder deren Salz, Ester oder Amid b) behandelt. Die Gallensäure oder deren Salz, Ester oder Amid b) wird dabei bevorzugt in einer Mischung mit Wasser und organischem Komplexliganden c) eingesetzt.

25

Anschließend erfolgt die Isolierung des Katalysators aus der Suspension durch bekannte Techniken, wie Zentrifugation oder Filtration. In einer bevorzugten Ausführ-

30

5 rungsvariante wird der isolierte Katalysator anschließend mit einer wässrigen Lösung des organischen Komplexliganden c) gewaschen (z.B. durch Resuspendieren und anschließende erneute Isolierung durch Filtration oder Zentrifugation). Auf diese Weise können zum Beispiel wasserlösliche Nebenprodukte, wie Kaliumchlorid, aus dem erfindungsgemäßen Katalysator entfernt werden.

10 Bevorzugt liegt die Menge des organischen Komplexliganden c) in der wässrigen Waschlösung zwischen 40 und 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung. Weiterhin ist es vorteilhaft, der wässrigen Waschlösung etwas Gallensäure oder deren Salz, Ester oder Amid, bevorzugt im Bereich zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung, zuzufügen.

15 Außerdem ist es vorteilhaft, den Katalysator mehr als einmal zu waschen. Hierzu kann z.B. der erste Waschvorgang wiederholt werden. Bevorzugt ist es aber, für weitere Waschvorgänge nicht wässrige Lösungen zu verwenden, z.B. eine Mischung aus organischem Komplexliganden und Gallensäure oder deren Salz, Ester oder Amid.

20 Der gewaschene Katalysator wird anschließend, gegebenenfalls nach Pulverisierung, bei Temperaturen von im allgemeinen 20 - 100°C und bei Drücken von im allgemeinen 0,1 mbar bis Normaldruck (1013 mbar) getrocknet.

25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren in einem Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

30 Als Alkylenoxide kommen bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid sowie deren Mischungen zum Einsatz. Der Aufbau der Polyetherketten durch Alkoxylierung kann z.B. nur mit einem monomeren Epoxid durchgeführt werden oder auch statistisch oder blockweise mit 2 oder 3 unterschiedlichen monomeren Epoxiden

erfolgen. Näheres ist "Ullmanns Encyclopädie der industriellen Chemie", Band A21, 1992, S. 670f. zu entnehmen.

5 Als aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen werden vorzugsweise Verbindungen mit (zahlenmittleren) Molekulargewichten von 18 bis 2.000 und 1 bis 8 Hydroxylgruppen eingesetzt. Beispielsweise werden genannt: Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, Hexamethylenglykol, Bisphenol A, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Rohrzucker, abgebaute Stärke oder Wasser.

10 Vorteilhafterweise werden solche aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen eingesetzt, die z.B. durch konventionelle Alkalikatalyse aus den zuvor genannten niedermolekularen Startern hergestellt wurden und oligomere Alkoxylierungsprodukte darstellen mit (zahlenmittleren) Molekulargewichten von 200 bis 15 2.000.

Die durch die erfindungsgemäßen Katalysatoren katalysierte Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen von 20 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 40 20 bis 180°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 50 bis 150°C. Die Reaktion kann bei Gesamtdrücken von 0,001 bis 20 bar durchgeführt werden. Die Polyaddition kann in Substanz oder einem inerten, organischen Lösungsmittel, wie Toluol und/oder THF, durchgeführt werden. Die Menge an Lösungsmittel beträgt üblicherweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols. 25

Die Katalysatorkonzentration wird so gewählt, dass unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine gute Beherrschung der Polyadditionsreaktion möglich ist. Die Katalysatorkonzentration liegt im allgemeinen im Bereich von 0,0005 Gew.-% bis 30 1 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,001 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, besonders be-

vorzugt im Bereich von 0,001 bis 0,0025 Gew.-%, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols.

5 Die zahlenmittleren Molekulargewichte der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyetherpolyole liegen im Bereich von 500 bis 100.000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 1.000 bis 50.000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 2.000 bis 20.000 g/mol.

10 Die Polyaddition kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, z.B. in einem Batch- oder im Semibatchverfahren durchgeführt werden.

15 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können wegen ihrer deutlich erhöhten Aktivität in sehr niedrigen Konzentrationen eingesetzt werden (25 ppm und weniger, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols). Werden die in Gegenwart der erfindungsgemäßen Katalysatoren hergestellten Polyetherpolyole zur Herstellung von Polyurethanen verwendet (Kunststoffhandbuch, Bd. 7, Polyurethane, 3. Aufl., 1993, S. 25-32 und 57-67), kann auf eine Entfernung des Katalysators aus dem Polyetherpolyol verzichtet werden, ohne dass die Produktqualitäten des erhaltenen Polyurethans nachteilig beeinflusst werden.

20

Beispiele**Katalysatorpräparation**

- 5 **Beispiel A** Herstellung eines DMC-Katalysators mit Einsatz von Cholsäurenatriumsalz (Katalysator A).

10 Zu einer Lösung aus 2 g (6 mmol) Kaliumhexacyanocobaltat in 35 ml destilliertem Wasser gibt man unter starkem Rühren (24.000 U/min) eine Lösung aus 6,2 g (45,75 mmol) Zinkchlorid in 10 ml destilliertem Wasser. Unmittelbar danach wird eine Mischung aus 25 g tert.-Butanol und 25 g destilliertem Wasser zur gebildeten Suspension gegeben und anschließend 10 min stark gerührt (24.000 U/min). Dann wird eine Mischung aus 0,5 g Cholsäurenatriumsalz (Fluka Chemie AG, CH-9471 Buchs), 0,5 g tert.-Butanol und 50 g destilliertem Wasser zugegeben und 3 min ge-
15 rührt (1.000 U/min). Der Feststoff wird durch eine Filtration isoliert, dann 10 min mit einer Mischung aus 35 g tert.-Butanol, 15 g destilliertem Wasser und 0,5 g Cholsäurenatriumsalz gerührt (10.000 U/min) und erneut filtriert. Abschließend wird noch einmal 10 min mit einer Mischung aus 50 g tert.-Butanol und 0,25 g Cholsäurenatriumsalz gerührt (10.000 U/min). Nach Filtration wird der Katalysator bei 50°C und
20 Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 2,1 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

25 Cobalt = 12,6 Gew.-%, Zink = 27,3 Gew.-%, tert.-Butanol = 10,9 Gew.-%, Cholsäurenatriumsalz = 4,3 Gew.-%

Beispiel B Herstellung eines DMC-Katalysators mit Einsatz von Hyodesoxycholsäurenatriumsalz (Katalysator B).

5 Es wurde verfahren wie in Beispiel A, jedoch wurde Hyodesoxycholsäurenatriumsalz (Firma Sigma-Aldrich Chemie GmbH, D-82041 Deisenhofen) anstelle von Cholsäurenatriumsalz aus Beispiel A eingesetzt.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 2,0 g

10 Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:
Cobalt = 13,8 Gew.-%, Zink = 28,3 Gew.-%, tert.-Butanol = 7,3 Gew.-%, Hyodesoxycholsäurenatriumsalz = 6,2 Gew.-%

Beispiel C (Vergleichsbeispiel) Herstellung eines DMC-Katalysators unter Einsatz von tert.-Butanol ohne Gallensäure oder deren Salz, Ester oder Amid
15 (Katalysator C, Synthese gemäß JP-A 4145123)

20 Zu einer Lösung aus 4 g (12 mmol) Kaliumhexacyanocobaltat in 75 ml destilliertem Wasser gibt man unter starkem Rühren (24.000 U/min) eine Lösung aus 10 g (73,3 mmol) Zinkchlorid in 15 ml destilliertem Wasser. Unmittelbar danach wird eine Mischung aus 50 g tert.-Butanol und 50 g destilliertem Wasser zur gebildeten Suspension gegeben und anschließend 10 min stark gerührt (24.000 U/min). Der Feststoff wird durch eine Filtration isoliert, dann 10 min mit 125 g einer Mischung aus tert.-Butanol und destilliertem Wasser (70/30; w/w) gerührt (10.000 U/min) und
25 erneut filtriert. Abschließend wird noch einmal 10 min mit 125 g tert.-Butanol gerührt (10.000 U/min). Nach Filtration wird der Katalysator bei 50°C und Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 3,08 g

Elementaranalyse:

Cobalt = 13,6 Gew.-%, Zink = 27,4 Gew.-%, tert.-Butanol = 14,2 Gew.-%,

Herstellung von Polyetherpolyolen

5

Allgemeine Durchführung

In einem 500 ml Druckreaktor werden 50 g Polypropylenglykol-Starter (Molekulargewicht = 1.000 g/mol) und 3 - 5 mg Katalysator (15 - 25 ppm, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols) unter Schutzgas (Argon) vorgelegt und unter Rühren auf 105°C aufgeheizt. Anschließend wird Propylenoxid (ca. 5 g) auf einmal zudosiert, bis der Gesamtdruck auf 2,5 bar angestiegen ist. Weiteres Propylenoxid wird erst dann wieder zudosiert, wenn ein beschleunigter Druckabfall im Reaktor beobachtet wird. Dieser beschleunigte Druckabfall zeigt an, dass der Katalysator aktiviert ist. Anschließend wird das restliche Propylenoxid (145 g) kontinuierlich bei einem konstanten Gesamtdruck von 2,5 bar zudosiert. Nach vollständiger Propylenoxid-Dosierung und 2 Stunden Nachreaktionszeit bei 105°C werden flüchtige Anteile bei 90°C (1 mbar) abdestilliert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

20 Die erhaltenen Polyetherpolyole wurden durch Ermittlung der OH-Zahlen, der Doppelbindungsgehalte und der Viskositäten charakterisiert.

Der Reaktionsverlauf wurde anhand von Zeit-Umsatz-Kurven (Propylenoxid-Verbrauch [g] vs. Reaktionszeit [min]) verfolgt. Aus dem Schnittpunkt der Tangente an den steilsten Punkt der Zeit-Umsatz-Kurve mit der verlängerten Basislinie der Kurve wurde die Induktionszeit bestimmt. Die für die Katalysatoraktivität maßgeblichen Propoxylierungszeiten entsprechen dem Zeitraum zwischen Katalysatoraktivierung (Ende der Induktionsperiode) und dem Ende der Propylenoxid-Dosierung. Die Gesamtreaktionszeit ist die Summe aus Induktions- und Propoxylierungszeit.

30

Beispiel 1 Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator A (25 ppm)

5	Induktionszeit:	217 min
	Propoxylierungszeit:	33 min
	Gesamtreaktionszeit:	250 min
Polyetherpolyol:	OH-Zahl (mg KOH/g):	29,6
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg):	6
	Viskosität 25°C (mPas):	855

10 **Beispiel 2** Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator A (15 ppm)

15	Induktionszeit:	387 min
	Propoxylierungszeit:	168 min
	Gesamtreaktionszeit:	555 min
Polyetherpolyol:	OH-Zahl (mg KOH/g):	30,1
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg):	6
	Viskosität 25°C (mPas):	993

20 Ohne Entfernung des Katalysators beträgt der Metallgehalt im Polyol: Zn = 4 ppm,
Co = 2 ppm.

Beispiel 3 Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator B (25 ppm)

25	Induktionszeit:	371 min
	Propoxylierungszeit:	40 min
	Gesamtreaktionszeit:	411 min
Polyetherpolyol:	OH-Zahl (mg KOH/g):	30,2
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg):	6
	Viskosität 25°C (mPas):	902

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Katalysator C (15 ppm) zeigt unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen auch nach 14 h Induktionszeit noch keine Aktivität.

5

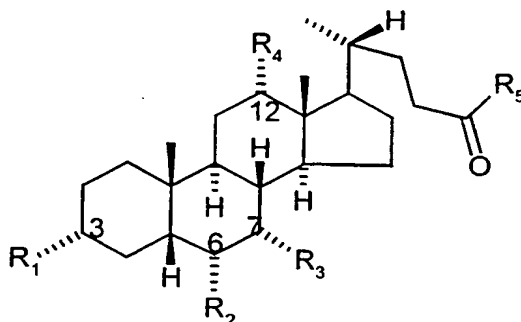
Bei Einsatz von 50 ppm Katalysator C betrug die Induktionszeit ca. 9 h. Die Propoxylierungszeit betrug mehr als 12 Stunden, wobei im Laufe der Reaktion Katalysatordesaktivierung auftrat.

10

Beispiele 1-3 zeigen, dass die neuen, erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren aufgrund ihrer deutlich erhöhten Aktivität bei der Polyetherpolyol-Herstellung in so geringen Konzentrationen eingesetzt werden können, dass auf eine Abtrennung des Katalysators aus dem Polyol verzichtet werden kann.

Patentansprüche

1. Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysator enthaltend
 - 5 a) eine oder mehrere Doppelmetallcyanid-Verbindungen,
 - b) eine oder mehrere Gallensäuren oder deren Salze, Ester oder Amide, und
 - 10 c) einen oder mehrere, von b) verschiedene, organische Komplexliganden.
2. DMC-Katalysator nach Anspruch 1, zusätzlich enthaltend d) Wasser und/oder e) wasserlösliches Metallsalz.
- 15 3. DMC-Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, worin die Doppelmetallcyanid-Verbindung a) Zinkhexacyanocobaltat(III) ist.
4. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin der organische Komplexligand c) tert.-Butanol ist.
- 20 5. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend 1 bis 80 Gew.-% einer Gallensäure oder deren Salzes, Esters oder Amids.
- 25 6. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin die Gallensäure die allgemeine Formel



besitzt, wobei

5 R_1, R_2, R_3, R_4 unabhängig voneinander H oder OH und

R_5 OH, $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$, $\text{NH-(CH}_2\text{)}_3\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-SO}_3^-$,
 $\text{NH-(CH}_2\text{)}_3\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-SO}_3^-$ oder
 $\text{NH-CH}_2\text{-COOH}$ bedeuten.

10

7. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin der Katalysator als Gallensäuresalz die Natrium-, Lithium- oder Kaliumsalze der Cholsäure, Glykocholsäure, Taurocholsäure, Desoxycholsäure, Glykodesoxycholsäure, Taurodesoxycholsäure, Chenodesoxycholsäure, Glykochenodesoxycholsäure, Taurochenodesoxycholsäure, Lithocholsäure, Hyocholsäure, Hyodesoxycholsäure oder deren Gemische enthält.

15

8. Verfahren zur Herstellung eines DMC-Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 7, enthaltend die Schritte:

20

- i) Umsetzung in wäßriger Lösung von
 - α) Metallsalzen mit Metallcyanidsalzen
 - β) organischen Komplexligenanden, die von Gallensäuren oder deren Salzen, Estern oder Amiden verschieden sind, und

γ) Gallensäuren oder deren Salzen, Ester oder Amiden,

ii) Isolieren, Waschen und Trocknen des in Schritt i) erhaltenen Katalysators.

5

9. Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisenden Starterverbindungen in Gegenwart eines oder mehrerer DMC-Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

10

10. Polyetherpolyol, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 9.

11. Verwendung eines oder mehrerer DMC-Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

15